

# Citation 4

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-252124

(43) 公開日 平成7年(1995)10月3日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 6 1 K 7/42

審査請求 有 請求項の数38 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平7-29902

(22) 出願日 平成7年(1995)2月17日

(31) 優先権主張番号 9 4 0 1 8 6 1

(32) 優先日 1994年2月18日

(33) 優先権主張国 フランス (F R)

(71) 出願人 392002620

ロレアル

フランス・エフ-75008パリ・リュ ロワ  
イヤル14

(72) 発明者 デルフィン・アラール

フランス・92700・コロンベ・リュ・ド  
ウ・インダストリエ・54

(72) 発明者 ジャン-マルク・アスション

フランス・75018・パリ・リュ・ラマル  
ク・80

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

(54) 【発明の名称】 安定な抗日光化粧品組成物とその製造方法並びにその使用方法

(57) 【要約】

【目的】 皮膚および／または髪を紫外線から防御するために意図された、安定な抗日光化粧品組成物とその製造方法並びに化粧処理方法を提供する。

【構成】 油性相を構成する小球体の平均粒径が100nm～1000nmであるO/W型エマルジョンの媒体中に、光防御剤として金属酸化物を主成分とする無機微小顔料を含有する、皮膚および／または髪の光防御のために局部的に使用される抗日光化粧品組成物であって、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の少なくとも一種の混合ケイ酸塩を含有することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 油相を構成する小球体の平均粒径が 100 nm～1000 nm である化粧品として許容可能な O/W 型エマルジョンのビヒクル中に、光防御剤として金属酸化物を主成分とする無機微小顔料を含有する、皮膚および／または髪的光防御等のために局部的に使用される抗日光化粧品組成物であって、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の少なくとも一種の混合ケイ酸塩を含有することを特徴とする抗日光化粧品組成物。

【請求項 2】 前記小球体の平均粒径が、100 nm～500 nm であることを特徴とする請求項 1 記載の抗日光化粧品組成物。

【請求項 3】 前記小球体のうち、少なくとも 90% の小球体の粒径が、100 nm～1000 nm であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の抗日光化粧品組成物。

【請求項 4】 前記小球体のうち、少なくとも 90% の小球体の粒径が、100 nm～500 nm であることを特徴とする請求項 3 記載の抗日光化粧品組成物。

【請求項 5】 前記微小顔料を構成する主要粒子の平均粒径が、5 nm～100 nm であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の抗日光化粧品組成物。

【請求項 6】 前記主要粒子の平均粒径が、10 nm～50 nm であることを特徴とする請求項 5 記載の抗日光化粧品組成物。

【請求項 7】 前記微小顔料が、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化セリウムおよびこれらの混合物からなる群から選択されたもので、被覆されているか否かを問わないものであることを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の抗日光化粧品組成物。

【請求項 8】 前記微小顔料が、被覆もしくは非被覆の酸化チタンを主成分とすることを特徴とする請求項 7 記載の抗日光化粧品組成物。

【請求項 9】 前記酸化チタンが、ルチル型結晶構造、アナターゼ型結晶構造、もしくは非晶質構造であることを特徴とする請求項 8 記載の抗日光化粧品組成物。

【請求項 10】 UV-A および／または UV-B に作用する少なくとも一種の有機サンスクリーン剤をさらに含有することを特徴とする請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の抗日光化粧品組成物。

【請求項 11】 少なくとも一種の乳化剤をさらに含有することを特徴とする請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項に記載の抗日光化粧品組成物。

【請求項 12】 前記乳化剤の含有量が、組成物の全重量に対して 0.5～4.0 重量%であることを特徴とする請求項 11 記載の抗日光化粧品組成物。

【請求項 13】 前記乳化剤の含有量が、組成物の全重量に対して 2～10 重量%であることを特徴とする請求

項 12 記載の抗日光化粧品組成物。

【請求項 14】 イオン性もしくは非イオン性の増粘剤、緩和剤、酸化防止剤、乳濁剤、安定剤、皮膚軟化剤、昆虫忌避剤、保湿剤、ビタミン類、香料、防腐殺菌剤、充填剤、金属封鎖剤および着色剤からなる群から選択された、少なくとも一種のアジュバントをさらに含有することを特徴とする請求項 1 ないし 13 のいずれか 1 項に記載の抗日光化粧品組成物。

【請求項 15】 水相が、組成物の全重量に対して 50～95 重量%を占めることを特徴とする請求項 1 ないし 14 のいずれか 1 項に記載の抗日光化粧品組成物。

【請求項 16】 水相が、組成物の全重量に対して 70～90 重量%を占めることを特徴とする請求項 15 に記載の抗日光化粧品組成物。

【請求項 17】 油相が、組成物の全重量に対して 5～50 重量%を占めることを特徴とする請求項 1 ないし 16 のいずれか 1 項に記載の抗日光化粧品組成物。

【請求項 18】 油相が、組成物の全重量に対して 10～30 重量%を占めることを特徴とする請求項 17 記載の抗日光化粧品組成物。

【請求項 19】 微小顔料が、組成物の全重量に対して 0.5～4.0 重量%を占めることを特徴とする請求項 1 ないし 18 のいずれか 1 項に記載の抗日光化粧品組成物。

【請求項 20】 微小顔料が、組成物の全重量に対して 1～30 重量%を占めることを特徴とする請求項 19 記載の抗日光化粧品組成物。

【請求項 21】 混合ケイ酸塩が、組成物の全重量に対して 0.05～5 重量%を占めることを特徴とする請求項 1 ないし 20 のいずれか 1 項に記載の抗日光化粧品組成物。

【請求項 22】 混合ケイ酸塩が、組成物の全重量に対して 0.1～3.5 重量%を占めることを特徴とする請求項 21 記載の抗日光化粧品組成物。

【請求項 23】 混合ケイ酸塩を形成するアルカリ金属が、リチウム、ナトリウムおよびカリウムからなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 ないし 22 のいずれか 1 項に記載の抗日光化粧品組成物。

【請求項 24】 混合ケイ酸塩を形成するアルカリ土類金属が、マグネシウムおよびカルシウムからなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 ないし 23 のいずれか 1 項に記載の抗日光化粧品組成物。

【請求項 25】 前記混合ケイ酸塩が、少なくとも一種のアルカリ土類金属を含有する混合ケイ酸塩であることを特徴とする請求項 1 ないし 24 のいずれか 1 項に記載の抗日光化粧品組成物。

【請求項 26】 前記混合ケイ酸塩が、少なくとも一種のアルカリ金属をさらに含有することを特徴とする請求項 25 記載の抗日光化粧品組成物。

【請求項 27】 前記混合ケイ酸塩が、マグネシウム、

リチウムおよびナトリウムの混合ケイ酸塩であることを特徴とする請求項 26 記載の抗日光化粧品組成物。

【請求項 28】 油相を構成する小球体の平均粒径が 100 nm～1000 nm で、光防御剤として金属酸化物を主成分とする無機微小顔料を含有する O/W 型エマルジョン中に、該エマルジョンの調製後もしくは調製中の段階において、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の一種以上の混合ケイ酸塩を添加することを特徴とする請求項 1 ないし 27 のいずれか 1 項に記載の抗日光化粧品組成物の製造方法。

【請求項 29】 (i) 脂肪相と水相とを、媒体の転相温度を越える温度で、所定の乳化系の存在下に攪拌して混合し、W/O 型エマルジョンを調製し、

(ii) 得られた前記エマルジョンの温度を前記転相温度以下に下げて、O/W 型の超微細エマルジョンを調製し、

(iii) 前記工程 (i) が行われている間、および／または前記工程 (ii) が終了した後に、無機微小顔料および／または混合ケイ酸塩を前記エマルジョンに添加することを特徴とする請求項 28 記載の抗日光化粧品組成物の製造方法。

【請求項 30】 前記工程 (ii) が完了した後に、ケイ酸塩を添加することを特徴とする請求項 29 記載の抗日光化粧品組成物の製造方法。

【請求項 31】 乳化剤が、非イオン性であるとともに、ポリオキシエチレン化および／またはポリオキシプロピレン化脂肪アルコール、および任意にポリオキシエチレン化および／またはポリオキシプロピレン化された、ポリオール of 脂肪酸エステルから選択されたものを単独あるいは混合して用いることを特徴とする請求項 29 または 30 記載の抗日光化粧品組成物の製造方法。

【請求項 32】 乳化系の総括 HLB が、9.5～11.5 であることを特徴とする請求項 31 記載の抗日光化粧品組成物の製造方法。

【請求項 33】 乳化系の総括 HLB が、10 の近傍であることを特徴とする請求項 32 記載の抗日光化粧品組成物の製造方法。

【請求項 34】 油相を構成する小球体の平均粒径が 100 nm～1000 nm であるとともに、光防御剤として金属酸化物を主成分とする無機微小顔料を含有する O/W 型のエマルジョンを安定化する方法において、該エマルジョンの調製中および／または調製後に、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の一種以上の混合ケイ酸塩を、前記エマルジョン中に添加することを特徴とする O/W 型エマルジョンを安定化する方法。

【請求項 35】 アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の少なくとも一種の混合ケイ酸塩を使用して、油相を構成する小球体の平均粒径が 100 nm～1000 nm であり、かつ光防御剤として金属酸化物を主成分とする無機微小顔料を含有する O/W 型のエマルジョン

を安定化する方法。

【請求項 36】 請求項 1 ないし 27 のいずれか 1 項に記載の抗日光化粧品組成物を含有する、太陽からの放射線等の紫外線から皮膚および／または髪を保護するための化粧品。

【請求項 37】 請求項 1 ないし 27 のいずれか 1 項に記載の抗日光化粧品組成物を用いることを特徴とする、太陽からの放射線等の紫外線から皮膚および／または髪を保護するための化粧品の製造方法。

10 【請求項 38】 請求項 1 ないし 27 のいずれか 1 項に記載の抗日光化粧品組成物の有効量を皮膚および／または髪に適用して、太陽からの放射線等の紫外線から皮膚および／または髪を保護する化粧処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、特に紫外線に対する、皮膚および／または髪的光防御(photo-protection)を意図して局部的に使用される、新規で安定し、流動状態もしくは流動化できる抗日光化粧品組成物（以下単に抗日光組成物と称す）とその製造方法並びにその化粧品への使用に関する。より詳しくは、O/W 型のエマルジョン（化粧品に許容できるビヒクル）の形態で提供され、光線を物理的に遮断する光防御剤（紫外線反射剤および／または散乱剤）として金属酸化物、特に酸化チタンを主成分とする無機ナノ顔料（以下無機微小顔料という）を含有すると共に、安定剤としてアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の混合ケイ酸塩を含有し、特性が改良された抗日光組成物に関する。さらに、微小顔料を含有する O/W 型エマルジョンを安定化させる方法にも関する。

【0002】

【従来の技術】 280 nm～400 nm の波長の光線によってヒトの表皮が日焼けし、UV-B の名で知られる 280～320 nm の波長の光線によって、皮膚のやけどおよび自然な日焼けを害する紅斑が引き起こされることはよく知られている。従って、この UV-B の放射線は遮蔽されるべきである。

【0003】 また、波長 320～400 nm の UV-A 光線も皮膚の日焼けを引き起こすが、特に敏感な皮膚または日光に絶え間なくさらされる皮膚に有害な変化を誘発しがちであることも知られている。UV-A 光線は、特に皮膚の弾力性を消失させしわを発現させて、早い老化へと至らしめる原因ともなっている。またこの光線は、紅斑性反応を誘発し、ある原因でその反応を増幅したり、光毒性または光アレルギー性の反応の原因にすらなっている。従って、UV-A の放射線も同様に遮蔽することが好ましい。

【0004】 今日までに皮膚の光防御（UV-A および／または UV-B からの防御）を意図した多くの組成物が製造されており、この分野では、金属酸化物、特に酸

化チタンを主成分とする無機微小顔料（すなわち主要粒子の平均粒径が一般に100nmを越えない顔料）を使用することが、これらの物質を通常のUV遮蔽剤（主に有害な放射線を吸収することが可能な有機化合物）と併用した場合に非常に高度の保護要因を得ることが可能となる知見から、ますます一般的になりつつある。

【0005】特に、使用時の快適さ（優しさ、柔軟性等）に関係した様々な理由により、現在利用されている抗日光組成物は、O/W型のエマルジョン（すなわち、連続的な分散水相と不連続な分散油相からなるビヒクル）の形態で一般に提供される。このエマルジョン中には、上記微小顔料が、他の通常のUV遮蔽剤と適当に組み合わせることで様々な濃度で添加されており、エマルジョンの水相とその油相（脂質相とも言う）との両方に存在し得る。これらの通常のエマルジョンには、乳化剤（または界面活性剤）、および香料、着色剤、あるいは防腐殺菌剤のような任意の通常の化粧品添加剤が含有させられるが、脂質相を構成する小球体の粒径は、通常数ミクロンより大きいものである。

【0006】上記の種類（微小顔料を含有するO/W型エマルジョン）に属する今日までに知られている抗日光組成物、特に酸化チタン $TiO_2$ を微小顔料として含有する抗日光組成物の欠点の一つは、皮膚に薄膜状に適用されると、皮膚に白色化（whitening）を引き起こすことであり、化粧において好ましくなく、一般的に使用者には嫌われている。この白色化は、エマルジョン中の微小顔料の濃度が高くなればなるほど顕著になる。この問題を避けるために、当然微小顔料の量を減らして使用することも可能であるが、その結果得られたエマルジョンは、皮膚上に許容できる透明度の薄膜を明らかに形成するものの、紫外線の範囲ではもはや安定な保護を可能にするものではなくなってしまい、保護膜の価値を甚だ損じてしまうものである。

【0007】他の難点としては、保護微小顔料を主成分とする通常の抗日光エマルジョンは、皮膚への適用後に、皮膚に前記微小顔料がむらのある状態で不均質に、もしくは場合によっては粗雑に分散させられることとなり、要求される全体の光防御効果の質を損なうという点が挙げられる。皮膚の表面に見られる微小顔料のこのような不十分な分散は、最初のエマルジョン自身（適用前の状態）において、実質的に均質性が欠如している（つまり、ビヒクル中に顔料が十分に分散していない）という事実に関連している。

【0008】最後に、上記抗日光エマルジョンのあるものは、上述のように乳化剤（または界面活性剤）を含有しているにも関わらず、経時的な安定性が欠如していることが知見されており、一度容器に収容したら保存が難しい。この安定性の欠如は、エマルジョン内で微小顔料が沈降し、場合によってはエマルジョンの水相と油相とが分離するといった、いささか顕著な現象の形で実際に

は現れる。

【0009】本出願人は、既にフランス特許出願第94/01、455号において、金属酸化物を主成分とする無機微小顔料を含有するO/W型の抗日光エマルジョンであって、皮膚上で優れた透明度と、UV光線からの防御についての優れた能力と、良好な安定性と、皮膚への適用の前後での完全な均質性（すなわち、微小顔料が一方で最初のエマルジョン内に非常に良好に分散し、他方で使用後に皮膚上で良好に分散すること）とを同時に示すエマルジョンを提案している。より詳細には、前記出願には、油相を構成する小球体の平均粒径が所定の範囲内、すなわち100～1000nm、好ましくは100～500nmの範囲とされる、特定のいわゆる“超微細”O/W型エマルジョンを用いることによって、従来の通常のO/W型エマルジョンにおいて光防御微小顔料が使用され存在していることから生じる様々な欠点を克服することが示されている。このO/W型の超微細エマルジョンは、好ましくは転相エマルジョン化技法によって得られるものである。上記の出願FR 94/01、455に記載された抗日光製剤は、典型的なものとしては次の組成物に相当する。すなわち、(i) 水相：製剤全体に対して50～95重量%、好ましくは70～90重量%；(ii) 油相：製剤全体に対して5～50重量%、好ましくは10～30重量%；(iii) 微小顔料：製剤全体に対して0.5～40重量%、好ましくは1～30重量%；(iv) (補助) 乳化剤：製剤全体に対して0.5～20重量%、好ましくは2～10重量%の組成物である。上記の製剤は、次の必須工程を有する調製プロセスによって好ましく得られる。すなわち、

(a) 適切に選択された乳化系（ポリオキシエチレン化および／またはポリオキシプロピレン化脂肪アルコール類、および任意にポリオキシエチレン化および／またはポリオキシプロピレン化されたポリオール脂肪酸エステル類から、単独または混合物として選択される非イオン性の乳化剤を用い、総括HLBが約9.5～11.5の間、より好ましくは10の近辺である乳化系）の存在下で、一方の油相と他方の水相とを、媒質の転相温度（PIT）より上の温度で攪拌して混合して、W/O型のエマルジョンを調製し、(b) このようにして得られたエマルジョンの温度を、前記転相温度より下げてO/W型の超微細エマルジョンをつくり、(c) 無機微小顔料を、工程(a)が実行されている間、および／または工程(b)が終了した後に添加するようにした方法で得られる。上述のフランス特許出願においては、全てのファクターが他の点で同じである（すなわち、濃度および化学組成物が同一である）として、油性小球体の粒径を単に上記のように適切な値に調節するだけで、そこに記載された発明に係る抗日光組成物が、油性小球体の粒径が上記の基準を満たさない同じ抗日光組成物と比較した場合に、特に皮膚上での透明度、安定性、均質性および

保護力に関して改良された特性を一致して示すことを証明することができた。

【0010】この分野において研究を続けた結果、出願人は出願FR 94/01、455に記載された組成物が欠点を有することを発見するに至った。すなわち、特にすぐに蒸発する産物を得ることを目的として、流動的でもある上記のような組成物を調製しようとした場合、得られた組成物が、短期間または長期間である種の安定性を欠くことが観察された。この安定性の欠如は、実際には、エマルジョン内において微小顔料が次第に沈降して

くる現象が発生する点に現れる。

【0011】本発明の目的は、詳しくは上記問題を解決することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】しかして、出願人は、このことに関して鋭意研究を行った結果、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の混合ケイ酸塩をエマルジョンに添加するだけで、微小顔料を主成分とする超微細エマルジョン（100nm<小球体の粒径<1000nm）に関する安定性欠如の問題を解決することができ

ることを見出した。これらの混合ケイ酸塩を超微細エマルジョン中に添加すると、組成物がある程度増粘化される（添加量に依存して変化する）が、混合ケイ酸塩がチクソトロピー（揺変性）粘性剤であるため、製造された組成物は、機械的作用によって、例えば使用する直前あるいは皮膚上に実際にそれを適用（擦り込む）する際に組成物を攪拌したり、噴霧器のポンプ本体を通った際に分断したりすることによって、または水で希釈することによって、実際にすぐに流動化される。さらに、この混合ケイ酸塩の添加によって、微小顔料を主成分とする超微細O/W型エマルジョンが本来有する優れた特徴が消失してしまうことはないため、皮膚上での良好な透明度、優れたUV防御性能、皮膚への適用の前後での均質性、さらには油性および水相間の非分離性が、特に維持されている。上記ケイ酸塩を微小顔料のない超微細エマルジョンに添加した場合には、エマルジョン内にエマルジョンの水相と油相との間の分離が急速に引き起こされる（不安定なエマルジョンとなる）ことから、微小顔料を主成分とするO/W型エマルジョンにおける混合ケイ酸塩の存在によってもたらされる全体の安定化効果（一方で沈降せず、他方で相分離がないこと）は、まさに予期することのできない驚くべきものである。

【0013】これらの発見の全てが、本発明の基幹をなしている。

【0014】しかして、本発明の一つの主題は、新規な流動状態および／または流動化できる化粧品組成物、特に抗日光用の組成物を提供することであり、この新規な組成物は、油相を構成する小球体の平均粒径が100nm~1000nmであるO/Wエマルジョン型の化粧品に許容されるビヒクル中に、光防御剤として金属酸化物

を主成分とする無機微小顔料を含有し、さらにアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の少なくとも一種の混合ケイ酸塩を含有することを特徴とする。

【0015】また、本発明の主題は、微小顔料を有するO/W型の超微細エマルジョンの安定化のために、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の混合ケイ酸塩を使用する方法を提供すること、並びにエマルジョンを実際に調製している間、または調製した後（エマルジョンがすでに調製完了）に、微小顔料を含有するO/W型の超微細エマルジョン中にアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の少なくとも一種の混合ケイ酸塩を添加することから成る安定化方法を提供することにある。

【0016】本発明の他の主題は、本発明に係る組成物の特定の製造方法を提供することである。

【0017】本発明の他の特徴、態様、および有利な点は、以下の詳細な説明によって明らかにする。

【0018】本発明において、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の混合ケイ酸塩という語句は、天然あるいは合成に由来するケイ酸塩(silicate)を指すものとされ、ケイ素および酸素原子（ケイ酸塩単位）の他に、少なくとも二つの異なるアルキル金属、または少なくとも二つの異なるアルカリ土類金属、あるいは少なくとも一種のアルカリ金属および少なくとも一種のアルカリ土類金属、から選択された金属陽イオン（全体の系を確実に化学的に中性にする）から成るものである。このようなケイ酸塩は、ヘクトライト(hectorite)（天然のクレー）の化学構造と類似した化学構造を有する。合成によって得られた混合ケイ酸塩を用いると、事実上不純物、特にシリカが除かれているため、好ましい。さらに混合ケイ酸塩は、増粘性およびチクソトロピー性を有することが知られている。

【0019】少なくとも一種のアルカリ土類金属を含有する混合ケイ酸塩を使用することが好ましい。

【0020】また、少なくとも一種のアルカリ金属と組み合わせ、少なくとも一種のアルカリ土類金属を含有する混合ケイ酸塩を使用するとさらに好ましい。

【0021】前記アルカリ金属は、リチウム、ナトリウム、およびカリウムから選択されることが好ましい。

【0022】前記アルカリ土類金属は、マグネシウムおよびカルシウムから選択されることが好ましい。

【0023】本発明の特に好ましい実施態様によれば、マグネシウム、リチウム、およびナトリウムの少なくとも一種の混合ケイ酸塩が使用される。

【0024】これらの混合ケイ酸塩は、当業者によく知られている。これらは、とりわけ米国特許第3、586、478号に教示された方法に従って合成することができる。さらに、その内のあるものは商業的な製品であり、特にLAPONITE（とりわけ、LAPONITES DS、D、XLS、またはXLG）の商標で、L

APORTE Industries, Ltd. によって販売されている。本発明において使用される金属酸化物（微小顔料）は、それ自体が光防御機能を具備する公知のものは全て該当する。従って、これら金属酸化物としては、特に酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化セリウムまたはこれらの混合物から選択することができる。

【0025】そのような金属酸化物の微小顔料は、被覆されているか否かを問わないがすでに当業者間でよく知られたものはすべて該当し、特に、参照としてここに取  
10 り込む欧州特許公開第 0、518、773 号に記載されているものである。上述の出願には記載されていないが、さらに本発明に使用することのできる市販の微小顔料として、KEMIRA 社の UVT M 160、UVT M 212、および UVT M 262、TAYCA 社の MT 100 SAS の商標で販売されているものも挙げることができる。

【0026】本発明に係る抗日光組成物の好適な実施態様においては、酸化チタンを主成分とする無機微小顔料が使用されるが、これは酸化チタンが実際に光防御につ  
20 いて最大の効果を奏するからである。さらに、本願の従来技術の記載部分において言及した有害な皮膚の白色化は、この種の微小顔料について特に顕著なものになる。この酸化チタンは、ルチル型結晶構造および／またはアナターゼ型結晶構造および／または非晶質構造あるいはほぼ非晶質構造であるものを用いることができる。上述したように、この顔料は、被覆されていても、あるいは被覆されていなくてもよいが、例えばアルミナおよび／またはステアリン酸アルミニウムおよび／またはシリカで被覆された顔料を用いることが好ましい。

【0027】若干目立った親油性または逆に親水性の性質に応じて、微小顔料はエマルジョンの油相と水相の何れにも存在することができ、また同時に両方の相に存在してもよい。

【0028】本発明に係る組成物中の微小顔料の主要粒子の平均粒径は、一般的に 5 nm～100 nm の範囲であるが、下限が 10 nm 以上、上限が 50 nm 以下とされるのが好ましい。

【0029】当然ながら、本発明に係る抗日光組成物は、UV-A および／または UV-B に作用する、通常の親水性または親油性の有機サンスクリーン剤（吸収剤）を一種以上さらに含有することができる。実施例として、これらの添加スクリーン剤は、2-フェニルベンゾイミダゾール-5-スルホン酸とその塩、シナミック誘導体、例えば 2-エチルヘキシル-p-メトキシシナマー  
40 トと、サリチル酸誘導体、例えば 2-エチルヘキシル=サリチラートおよびホモメチル=サリチラートと、カンフル誘導体、例えば 3-(4-メチルベンジリデン)カンフルもしくは(1,4-ジビニルベンゼン)カンフルスルホン酸と、トリアジン誘導体、例えば 2,4,6-

トリス[p-(2'-エチルヘキシル-1'-オキシカルボニル)アニリノ]-1,3,5-トリアジンと、ベンゾフェノン誘導体、例えば 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンと、ジベンゾイルメタン誘導体、例えば 4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン、 $\beta$ ,  $\beta$ -ジフェニルアクリラート誘導体、例えば 2-エチルヘキシル= $\alpha$ -シアノ- $\beta$ ,  $\beta$ -ジフェニルアクリラートと、p-アミノ安息香酸誘導体、例えばオクチルパラ-ジメチルアミノベンゾアートと、メンチル=アントラニラートおよび遮蔽ポリマーおよび遮蔽シリコンから例えば選ぶことができ、これらは国際出願 WO 93/04,665 号に記載されている。有機スクリーン剤のその他の例は、欧州特許公開第 0,487,404 号に与えられている。

【0030】本発明に係るエマルジョンを形成する脂肪相の性質は重要ではなく、O/W 型のエマルジョンの製造に一般に適していることが知られている化合物ならば全て用いることができる。特に、これらの化合物としては、様々な脂肪、植物、動物または鉱物性油、天然もしくは合成ロウ類等が単独にあるいは混合して用いられる。

【0031】脂肪相を構成する油としては、特に、  
- 鉱物性油、例えばパラフィン油、流動ワセリン、  
- 動物性油、例えばペルヒドロスクアレン、  
- 植物性油、例えば新鮮なアルモンド油、アボガド油、ヒマシ油、オリブ油、ホホバ油、ゴマ油、グランドナッツ油、グレープシード油 (grape-pip oil)、菜種油、ヤシ油、ハシバミの実油 (hazelnut oil)、シェーバター、パーム油、アプリコット核油 (apricot-kernel oil)、カロフィラム油 (calophyllum oil)、ヌカ油 (rice-bran oil)、トウモロコシ胚芽油、コムギ胚芽油、ダイズ油、ヒマワリ油、マツヨイグサ油、ベニバナ油、トケイソウ油、ライムギ油、  
- 合成油、例えばプルセリン油 (purcellin oil)、ミリスチン酸ブチル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸セチル、パルミチン酸イソプロピル、アジピン酸イソプロピル、アジピン酸エチルヘキシル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸ヘキサデシル、ステアリン酸イソプロピル、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸イソセチル、オレイン酸デシル、ラウリン酸ヘキシル、プロピレン=グリコール=カプリラート、およびラノリン酸から誘導されたエステル、例えばラノリン酸イソプロピル、ラノリン酸イソセチル、さらにイソパラフィンおよびポリ- $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。

【0032】また、本発明に係るエマルジョンにおいて使用できる他の油類としては、C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> の脂肪アルコールのベンゾアート (Finso lv TN: FINETEX 社製)、脂肪アルコール、例えばラウリルアルコール、セチルアルコール、ミリスチルアルコール、ステアリルアルコール、パルミチルアルコール、およびオレイルアルコール



ル、また同様に、2-オクチルドデカノール、アセチルグリセリド、アルコールのオクタン酸エステルおよびデカン酸エステルとグリコールおよびグリセロールのようなポリオール、オクタン酸エステルおよびデカン酸エステル、アルコールのリシノール酸エステルとセチルリシノール酸エステルのようなポリオールのリシノール酸エステル、脂肪酸のトリグリセリド、例えばカプリル酸／カプリン酸＝トリグリセリド、 $C_{10}$  -  $C_{18}$  の飽和脂肪酸のトリグリセリド、フッ素化または過フッ素化(perfluorinated)された油、ラノリン、水素化されたラノリン、アセチル化されたラノリン、および揮発するか否かを問わないシリコン油が挙げられる。

【0033】当然ながら、脂肪相は、一種以上の通常の親油性化粧品アジュバント、特に抗日光化粧品組成物の製造において慣例的に既に用いられているものを含有してもよい。

【0034】本発明の必要要件は、分散水相内の脂肪相の液状粒子(小球体)の平均粒径が非常に特別の範囲、すなわち100nm～1000nmの間になければならないということである。この平均粒径は、100nm～500nmの間であるのが好ましい。さらに、油性小球体の粒径分布は、前記小球体のほとんど(すなわち、数量で少なくとも90%)の粒径が上述の範囲にあるとより好ましい。

【0035】通例通り、分散水相は、水、あるいは水とポリヒドロアルコール(類)(例えばグリセロール、プロピレングリコール、ソルビトール)の混合物、または代わりに、水と水に可溶な低級アルコール(類)(例えばエタノール、イソプロパノール、ブタノール)の混合物(水-アルコール溶液)からなるもので、当然のことながら、さらに通常の水溶性化粧品アジュバントを含有しても構わない。

【0036】本発明に係るエマルションの水相および／または脂肪相に含有させることができる通常の化粧品アジュバントとしては、その水および／または脂肪への可溶性に依存するが、特に、イオン性もしくは非イオン性の増粘剤、緩衝剤、酸化防止剤、乳濁剤、安定剤、皮膚軟化剤、昆虫忌避剤、保湿剤、ビタミン類、香料、防腐殺菌剤、充填剤、金属(イオン)封鎖剤、着色剤または日焼け止め製品の分野で慣例的に使用されている他の成分が挙げられる。

【0037】さらに、本発明に係るエマルションは、一般的に、超微細なエマルションを調製するのに用いられる特定の界面活性剤もしくは乳化剤を含有する。この点は後に詳細に説明する。また、本発明に係るエマルションは、エマルションの調製の際に、エマルションをつくるために必要な界面活性剤の量を本質的に減じる役割を担う特定の補助乳化剤(coemulsifiers)を含有することもできる。

【0038】目安として、本発明に係る抗日光製剤は、

一般的に次の組成を有する。(i)水相：製剤全体に対して50～95重量%、好ましくは70～90重量%、

(ii)油相：製剤全体に対して5～50重量%、好ましくは10～30重量%、(iii)微小顔料：製剤全体に対して0.5～40重量%、好ましくは1～30重量%、

(iv)混合ケイ酸塩：製剤全体に対して0.05～5重量%、好ましくは0.1%～3.5重量%、

(v)(補助)乳化剤(類)：製剤全体に対して0.5～20重量%、好ましくは2～10重量%。

【0039】また、これらの粘性は、15、000cps以下であることが好ましく、5000cps以下であるとさらに好ましい(Brookfield RVT DV2型粘度計、5 rev/min、disc No.5で測定)。

【0040】本発明に係る安定な組成物は、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の混合ケイ酸塩を、微小顔料を含有する超微細O/W型エマルションに添加することを必須とする既知の適切な方法で調製される。しかして、安定な組成物は、予め調製された超微細エマルションに混合ケイ酸塩を添加する方法(第一形態)(これには既知の手段(超音波、高圧ミキサー／混合器、転相等)が用いられる)、あるいは、超微細エマルション調製のための通常の方法の少なくとも一つの段階に、このケイ酸塩添加段階を導入する方法(第二形態)によって得られる。この第二形態では、得られたエマルションは、同じ方法で得られたケイ酸塩を含まないものと比較して、前記エマルション中に前記ケイ酸塩が存在する点のみが異なる。このことから、所望の化学的組成と構造とを有する本発明に係るエマルションを得るためには、調製法にケイ酸塩添加段階がさらに付加されることが知られている、微小顔料を有する超微細O/W型エマルションを調製するための通常かつ既知の方法を使用すれば十分であるということがわかる。また、ケイ酸塩を含有しないエマルションと含有するエマルションとの間のこの対応関係は、前に概説した第一形態に対しても当てはまることは明かである。

【0041】本発明に係る組成物の調製方法は上記の通りであるが、以下に特に好ましい調製方法についてさらに詳しく説明する。

【0042】この方法は、転相によるO/W型エマルションの製法技術に基づいている。この技術の原理は当業者によく知られており、特に刊行物 Cosmetics & Toiletries, Vol.106, 12月 1991, pp.49-52の、Th. Forsterらによる“Phase Inversion Emulsification”に記載されている。その原理は以下の通りである。すなわち、系の転相温度(またはPIT)より高い温度、すなわち用いた乳化剤の親水性と親油性とが平衡に達する温度を越える温度で(油成分に水成分を添加して)エマルションをつくる。高温(>PIT)では、エマルションはW/O型であり、冷却されて転相温度となると、予めミクロ

エマルションの状態を経て、O/W型のエマルションへと変化する。

【0043】本発明によれば、微小顔料が最終的な超微細O/W型エマルション中に存在しなければならない。しかして、本発明に係る調製方法の第一の実施態様としては、エマルションの転相を上記光防御微小顔料の存在下で行う方法があり、この方法の第二の実施態様としては、これらの微小顔料を転相によって得られたエマルションが得られた後に添加する方法がある。もちろん、両方の実施態様を同時に行うこともできる。

【0044】上記の第一および第二形態において、混合ケイ酸塩は、転相を行う実際の段階の途中で添加してもよく（第一形態）、あるいはこの段階が終了した後に媒質中に添加するのが好ましい（第二形態）。この場合でもまた、この二つの形態は、同時に行うことができる。

【0045】上記したような方法を実施するにあたっての問題は、一つには、所望の結果を得るに適した乳化系を適切に選択することである。

【0046】本発明において用いられるべき乳化系は、転相によって安定な超微細エマルション（100nm< 20 小球体の粒径<1000nm）が実際に得られ、微小顔料が細かくかつ均質に分散されるものである。

【0047】このために出願人が研究したところ、本発明に適した乳化系は、非イオン性の乳化剤でなければならない、特に、ポリオキシエチレン化および／またはポリオキシプロピレン化脂肪アルコール（すなわち、ベヘニルまたはセチルアルコール等の脂肪族脂肪アルコールとエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドもしくはエチレンオキシド／プロピレンオキシド混合物と反応させて得られる化合物）、および、任意に、ポリオキシエチレン化および／またはポリオキシプロピレン化されたポリオール 30 の脂肪酸エステル（すなわち、ステアリン酸、オレイン酸等の脂肪酸を、ポリオール、例えばアルキレングリコールまたはグリセロールまたはポリグリセロールと、任意にエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドあるいはエチレンオキシド／プロピレンオキシド混合物の存在下で、反応させて得られた化合物）、あるいはそれらの混合物から選ばれる。さらに、採用される乳化系としては、総括HLB（Griffinの意味での hydrophilic-lipophilic balance: J. Soc. Cosm. Chem. 1954 40 (vol. 5), pp.249-256 参照：これは、よく知られているように、界面活性剤の親水性と親油性の間の平衡を意味する）がおよそ9.5〜11.5の間で、さらには10に近いものが、90℃より低い温度で転相される（P

#### A相：

- エチレンオキシドを12モル含有するセチル／ステアリルアルコール（HENKEL社よりEUMULGIN B1の名称で販売） 3.3%
- グリセリルステアラート（GOLD'SCHMIDT社よりTEGIN 90の名称で販売） 1.7%
- 水素化されたポリデセン（polydecene）（ETHYL CORP社より

IT<90℃）ので好ましい。

【0048】乳化させる最初の系に無機微小顔料および／またはケイ酸塩が存在していても、意外にも驚いたことに、転相乳化工程で起こる機構が妨げられることはなかった。それどころか、微小顔料および混合ケイ酸塩を構成する粒子が、完全に均質で経時的に安定している微細な分散状態で（凝集することがなく、また凝集しても極小粒径）存在している超微細エマルションが得られた。

10 【0049】本発明に係る製造方法の詳細を後に示す実施例によって明らかにする。

【0050】本発明の第3の主題は、上述の発明に係る組成物を、紫外線からヒトの表皮もしくは髪を保護する組成物、あるいは抗日光組成物として用いたり、その製造に用いることにある。しかして、組成物はクリーム、乳液（ミルク）、クリームゲル、あるいは流体ローション、特に揮発流体ローションの形態で容器に収容することができる（本願に係る組成物は、現実、安定性を維持するものの、水ですぐに希釈できるという特性を有している）。

【0051】紫外線、特に太陽からの放射線に含まれる紫外線の影響から皮膚や髪を保護することを意図した皮膚と髪 50 の美容処理方法は、上述した化粧品組成物の有効量を皮膚や髪に適用することからなる。

【0052】本発明を例示する特定の実施例を以下に示すが、これらは発明を限定するものではない。

【0053】

【実施例】微小顔料TiO<sub>2</sub>および／または混合ケイ酸塩を含有しまたは含有しない、様々な超微細エマルション（小球体の粒径<1μm）（製剤F1〜F7）を調製し、比較した。

【0054】微小顔料として使用した出発物質は、以下の通りであった：

—微小顔料級の酸化チタンTiO<sub>2</sub>、TAYCA社よりMT100Tの名称で販売

—あるいは、微小顔料級の酸化チタンTiO<sub>2</sub>、TIOXIDE社よりTIOVEIL AQの名称で販売。

【0055】使用した混合ケイ酸塩は、LAPORTE Industries社よりLAPONITE XLGの名称で販売されている、マグネシウム、リチウム、およびナトリウムの混合ケイ酸塩であった。

【0056】これらの製剤の化学組成（製剤全体に対する重量%）は、以下の通りであった（以下に示す表1も参照）。



15

16

ETHYL FLO 362 NFの名称で販売)	10%
—ジオクチルシクロヘキサン	
(HENKEL社よりCetiol Sの名称で販売)	6%
—シクロメチコン(Cyclomethicone)	4%
<u>B相:</u>	
—酸化チタンTiO <sub>2</sub>	0%~5%
<u>C相:</u>	
—混合ケイ酸塩	0%~3.5%
<u>D相:</u>	
—グリセロール	3%
—水	全体を100%とする量
<u>E相:</u>	
—防腐殺菌剤	適量

【0057】これらの製剤を調製するための方法は、以下の通りである。すなわち、脂肪相(A相)および水相(D相)の両方を予め約90℃の温度とした。次いで、B相がMT 100 Tと称する顔料を含有する場合、この顔料を脂肪相(A相)に添加し、MORITZ型ターボミキサー(1000rpm)を用いて激しく攪拌して分散させた。次いで水相(D相)を得られた分散物に添加し、さらに機械を用いて攪拌した。この乳化段階は、80℃(すなわち、この系の転相温度より高い温度)で行った。その媒質の温度を約40℃にし、転相が起こることが観察された後に、B相がTIOVEIL AQと称する顔料を含有する場合、このB相を得られた超微細エマルジョンに添加し、次いで予め60℃の水に分散さ

れたC相、およびE相を添加した。

【0058】得られたそれぞれの製剤について、一方は室温(RT)で、他方は45℃で、外観を観察して、さもなくば、(i)エマルジョンの水相と油相との間の分離、および/または(ii)エマルジョン内での顔料の沈降を観察して貯蔵状態における安定性を評価した。

【0059】この結果は、以下に示す表1中に表されている。この表で“安定”の表示は、2週間貯蔵した後に、相分離も沈降も観察されなかったことを意味する。

【0060】これらの結果により、本発明に係る製剤F5~F7が安定性に関して優れていることが明確に証明された。

【表1】

30

40

50

製剤 No.	組成物		安定性	
	微小顔料	ケイ酸塩	室温	45℃
F1 (比較例)	0%	0%	安定	安定
F2 (比較例)	0%	3.5%	10日後に 相分離	4日後に 相分離
F3 (比較例)	5%の MT 100 T	0%	1日後に 沈降	-
F4 (比較例)	5%の TIOVEIL AQ	0%	1日後に 沈降	-
F5 (実施例)	5%の MT 100 T	3.5%	安定	安定
F6 (実施例)	5%の MT 100 T	2%	安定	安定
F7 (実施例)	5%の TIOVEIL AQ	2.5%	安定	安定